第 38 卷第 4 期　　工 程 热 物 理 学 报　　Vol.38, No.4
2017 年 4 月　　JOURNAL OF ENGINEERING THERMOPHYSICS　　Apr., 2017

桦甸油页岩热解过程中热膨胀特性研究

王 越[1,2]　孙南翔[1,2]　高 燕[1,2]　白向飞[1,2]

(1. 煤炭科学技术研究院有限公司煤化工研究分院，北京 100013；
2. 煤炭资源高效开采与洁净利用国家重点实验室，北京 100013)

摘　要　利用静态热机械分析法 (TMA) 分别测定三种不同有机质含量的桦甸油页岩平行层理面和垂直层理面室温到 600°C 温度范围内的热膨胀特性，并对影响热膨胀特性的因素进行分析。结果表明，油页岩中水分和有机质在热解过程中析出是油页岩膨胀的内在动力，有机质含量越高，油页岩的热膨胀度越大；油页岩中发达的孔隙结构会减缓气液释放造成的压力；垂直层理面的热膨胀度比对应的平行层理面的热膨胀度大。桦甸油页岩低温热膨胀主要对应水分析出，平均热膨胀度介于 2.44×10^{-6} ～ 24.42×10^{-6} K^{-1}；中温热膨胀主要对应热解油气析出，平均热膨胀度介于 1.83×10^{-6} ～ 47.81×10^{-6} K^{-1}。

关键词　热膨胀；桦甸油页岩；TMA
中图分类号: TQ517　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 0253–231X(2017)04–0800–07

Thermal Expansion Characteristics of Huadian Oil Shale in Pyrolysis Process

WANG Yue[1,2]　SUN Nan-Xiang[1,2]　GAO Yan[1,2]　BAI Xiang-Fei[1,2]

(1. *Beijing Research Institute of Coal chemistry, China Coal Research Institute. Beijing* 100013, *China;*
2. *State Key Laboratory of Coal Mining and Clean Utilization, Beijing* 100013, *China*)

Abstract　Static thermo-mechanical analysis (TMA) were used to determine the thermal expansion properties parallel and perpendicular to the bedding plane of three oil shale samples with different organic matters in Huadian from room temperature to 600°C. The parameters concerning the thermal expansion properties were also analyzed. The driving forces of expansion were the concentration of organic matters and moisture. The higher the organic content in oil shale, the higher the expansion rate was. The well-developed pore structure lowered the pressure by releasing the gas and liquid produced. The thermal expansion rates of samples perpendicular to the bedding plane were always higher than the corresponding ones parallel to the bedding plane. The expansion in low temperature were mainly related to the evaporations of moisture while the release of gas and liquid mainly effected in medium temperature. The average thermal expansion rate in low temperature was between 2.44×10^{-6} K^{-1} and 24.42×10^{-6} K^{-1}, while that in medium temperature was between 1.83×10^{-6} K^{-1} and 47.81×10^{-6} K^{-1}.

Key words　thermal expansion; Huadian oil shale; TMA

0 引　言

油页岩中有机质与矿物以及不同矿物之间的热性质差别较大，热解过程中非均质热膨胀是是导致热破裂的主要原因 [1]，热破裂会降低油页岩块体的机械强度和粒度，影响干馏炉内的温度场和流场分布，对干馏操作造成不利影响；热破裂产生的粉尘进入干馏炉的后处理系统，不仅会降低设备负荷，而且对页岩油的品质造成不利影响。因而研究油页岩的热膨胀特性对油页岩的加工利用具有重要的意义。

油页岩孔隙结构演变以及有机质受热分解与样品的热膨胀度及热破碎密切相关 [2]。王秋雯 [3] 测试得到桦甸油页岩室温 –190°C 热膨胀系数为 58.988×10^{-6} K^{-1}，而 190 ～ 350°C 的热膨胀系数为 3.257×10^{-6} K^{-1}。KHAN 等 [4] 利用高压微膨胀仪考察六种不同油页岩的样品粒度、加热速率、压力、气氛、预加载荷以及含油率对热膨胀特性的影响，结果发现

收稿日期：2016-06-19; **修订日期**：2017-03-17
基金项目：国家重点基础研究发展规划 (973 计划) 资助项目 (No.2014CB744302)
作者简介：王 越 (1987–)，男，助理研究员，硕士，主要从事油页岩热转化性质研究。

含油率对油页岩热膨胀特性的影响最大，其次是加热速率，其他因素的影响较小。DUVALL 等 [5] 考察不同有机质含量的油页岩平行层理面、垂直层理面以及 45° 斜交层理面在 300°C 以上的热膨胀性质，发现不同层理面的热膨胀度不同。于永军等 [6] 考察抚顺西露天矿油页岩 25 ～ 300°C 温度范围内热膨胀特性发现，垂直层理面的热膨胀系数高于平行层理面。事实上，油页岩不同层理面的热导率不同，平行层理面的热导率要高于垂直层理面；热导率随温度升高和有机质含量增加而降低 [7]。此外陆绍信等 [8] 利用热机械仪研究抚顺、茂名、龙口、桦甸和新疆五种油页岩室温到 300°C 温度范围内的热膨胀性质，结果发现干燥处理表面结合水后，油页岩的热膨胀率随温度升高而线性增大。

油页岩是有机质 (主要是干酪根) 与多种矿物组分形成的致密层状沉积岩，油页岩中矿物和有机质的分布不均匀且具有随机性。有机质与矿物的热性质不同，不同种类矿物的热性质也不同。油页岩的层理结构对热量在油页岩中传递产生较大影响，不同层理面的温度分布规律不同。因而油页岩的热膨胀系数不是固定值，只能通过实验方法获取，而不能像晶体矿物或者各向同性材料那样可以通过理论计算获得 [9]。静态热机械分析法是研究热膨胀特性较好的实验方法，在褐煤干燥 [10] 以及煤粉燃烧 [11] 过程中热膨胀特性与颗粒破碎特征研究方面有广泛的应用。此外前人主要研究 300°C 以下油页岩的低温膨胀特性，而对 300~600°C 温度区间研究较少。而 300~600°C 温度区间恰恰是油页岩热解产生油气的温度区间，热解油气粉尘夹带问题与该温度区间油页岩的变化密切相关。本文选取典型的油页岩样品，利用静态热机械分析仪对室温到 600°C 温度区间不同有机质及不同层理面的油页岩热膨胀特性进行考察，以期对油页岩在不同条件下的热解模型建立和粉化机理的研究提供指导。

1　实验部分

1.1　原料性质测试

实验所用油页岩采自桦甸大城子矿，为层状沉积岩，具有水平层理或者近水平层理。根据样品有机质含量差别分别选择三种样品，编号 Lean、Medium 和 Rich。按照 GB/T 212-2008《煤的工业分析方法》、GB/T 476-2008《煤中碳和氢的测定方法》、GB/T 19227-2008《煤中氮的测定方法》、GB/T 214-2007《煤中全硫的测定方法》、GB/T 1341-2007《煤的格金低温干馏实验方法》、GB/T 213-2008《煤的发热量测定方法》以及 GB/T 1574-2007《煤灰成分分析方法》对样品的基本性质进行测试。

1.2　热重热解分析及 TG-FTIR 分析

应用 NETZSCH STA 449 F3 热重分析仪和 BRUKER TENSOR 27 傅里叶变换红外光谱仪组成的 TG-FTIR 联用分析仪进行试验。样品粒度均小于 0.2 mm，每次实验用量约为 30 mg；从室温开始以 10°C·min^{-1} 的速率升温至 1000°C，记录实验过程中样品的重量变化。采用高纯氮气 (99.999 %) 作为载气，流速为 40 ml·min^{-1}。傅里叶红外光谱仪的光谱测量范围为 4000~400 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3　比表面积及孔隙结构测试

比表面积及孔隙结构测定在 APP V-Sorb 2800TP 型比表面积及孔径分析仪上进行。比表面积测量下限为 0.01 m^2·g^{-1}，孔径测量范围为 0.35~500 nm，极限真空可达 5×10^{-6} Pa。样品粒度均小于 0.2 mm，测试前在 105°C 下真空干燥 5 h 进行样品预处理。

1.4　XRD 分析

油页岩的含油率与沉积环境密切相关，而矿物组成可以反映油页岩的沉积环境。不同种类矿物的热膨胀特性不同， 对油页岩整体的热膨胀性产生不同影响。 因而对油页岩的矿物成分进行定量分析。

按照 SY/T 6201-2010《沉积岩中黏土矿物总量和常见非黏土矿物 X 射线衍射定量分析方法》以及 SY/T 51063-2010《沉积岩黏土矿物和常见非黏土矿物 X 射线衍射分析方法》对三种油页岩样品进行 XRD 定量分析。X 射线衍射仪型号为 Panalytical X'Pert PRO，衍射条件：Cu 靶, 管电压 40 kV、管电流 40 mA，3° ～ 30° 扫描。

1.5　热膨胀特性实验

对三种油页岩分别沿层理方向和垂直层理方向切割成块状，用细砂纸磨制成直径 10 mm，高度介于 15~30 mm 的圆柱体，圆柱体的底、顶两面保持平行。将制备好的样品置于 TMA Q400 EM 静态热机械分析仪进行热膨胀度实验，仪器测量的位移灵敏度为 15 nm，分辨率为 0.5 nm，温度范围 ±1°C。实验过程中保持样品室封闭，先通入氮气排尽样品室中的空气，再将石英探头轻轻放下与样品接触，在流速为 40.0 mL·min^{-1} 的氮气保护气中，以 10.00 °C·min^{-1} 的升温速率从室温升至 600 °C；为保持实验过程中样品的稳定，石英探头压力保持为 0.0500 N。记录实验过程中样品长度及温度的变化。油页岩的线膨胀

度 α 以式 (1) 表示 [12]：

$$\alpha = \frac{\Delta L/L}{\Delta T} \tag{1}$$

式中，α 为油页岩的线膨胀度，K^{-1}；$\Delta L/L$ 为油页岩的相对长度变化；ΔT 为温度变化，K。

2 结果与讨论

2.1 油页岩的性质

实验用桦甸油页岩的基本性质见表 1 和表 2。由表 1 和表 2 可知，三种油页岩样品的水分含量 (M_{ad}) 相近，灰分含量及格金焦油产率差别较大；灰成分均以 SiO_2、Al_2O_3、CaO 和 Fe_2O_3 为主，其他成分含量较低，中矿油页岩 (Medium) 中 CaO 含量高，富矿油页岩 (Rich) 中 Fe_2O_3 含量高。

实验用油页岩的 XRD 及比表面积测定结果见表 3，吸附等温线及孔体积分布见图 1 和图 2。三种油页岩中矿物均以黏土矿物和石英为主，中矿油页岩和富矿油页岩中含量一定量的碳酸盐矿物。三种油页岩的比表面积差别较大，含油率越高的油页岩比表面积越小。三种油页岩的吸附等温线中均呈现

表 1 桦甸油页岩的工业分析、元素分析及格金低温干馏实验结果

Table 1 Proximate analysis, ultimate analysis and Gray-King assay of Huadian oil shale

Sample	Proximate analysis/%				Ultimate analysis/%					Gray-King assay/%			
	M_{ad}	A_d	V_d	FC_d^*	C_{daf}	H_{daf}	N_{daf}	O_{daf}^*	$S_{t,d}$	$Water_{ad}$	$Char_{ad}$	Tar_{ad}	Loss
Lean	6.66	84.07	14.08	1.85	58.95	6.78	1.02	31.76	0.40	10.00	83.32	4.36	2.33
Medium	5.72	63.73	34.64	1.64	58.95	8.28	1.40	30.98	0.65	7.00	76.10	10.62	6.28
Rich	5.80	55.08	39.99	4.93	67.97	9.98	1.51	20.80	0.56	8.00	62.78	18.80	10.42

*：by difference.

表 2 桦甸油页岩的发热量及灰成分分析结果

Table 2 Calorific values and ash compositions of Huadian oil shale

Sample	GCV*/MJ·kg^{-1}	Ash compositions/%										
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO_2	SO_3	P_2O_5
Lean	3.19	64.78	21.59	5.55	1.21	0.92	1.44	2.22	0.82	0.07	0.08	0.08
Medium	8.16	42.07	10.06	11.09	0.37	23.63	2.30	1.04	0.63	1.19	6.60	0.57
Rich	13.65	49.23	15.24	20.94	0.55	5.93	2.70	1.27	0.68	0.70	2.10	0.42

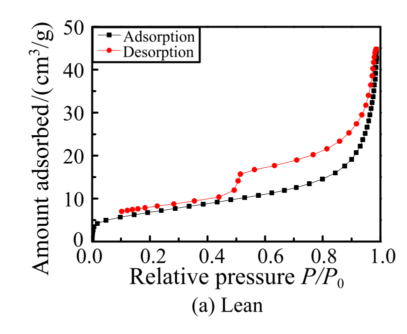
*:Gross calorific value, dry basis.

表 3 实验样品的 XRD 分析及比表面积测试结果

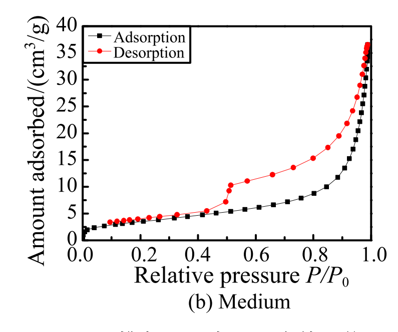
Table 3 Results of XRD analysis and the specific surface area

Sample	XRD analysis/%							BET specific surface area/m^2·g^{-1}
	Quartz	Clay minerals			Calcite	Pyrite	Dolomite	
		I/S*	Illite	Kaolinite				
Lean	28.0	37.4	10.8	23.8	-	-	-	24.89
Medium	12.9	34.6	9.8	-	38.1	4.6	-	12.92
Rich	16.4	30.0	19.6	20.2	2.4	3.2	8.2	3.81

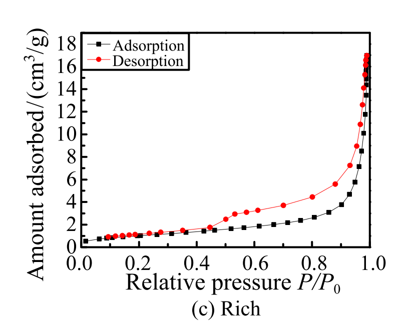
*I/S：Illite-Montmorillonite mixed-layer.



(a) Lean



(b) Medium



(c) Rich

图 1 桦甸油页岩的吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of oil shales

H3 型滞后回线 (图 1)[13]，反映出样品颗粒内部孔为具有片状狭缝特性的狭长孔，这与油页岩颗粒片状结构特征有关。贫矿油页岩 (Lean) 的微孔体积大，而富矿油页岩 (Rich) 的大孔体积大 (图 2)。沉积颗粒的大小和数量不同，黏土矿物组成以及沉积压实、胶结作用强度不同，是造成三种油页岩比表面积和孔隙差异的主要因素。

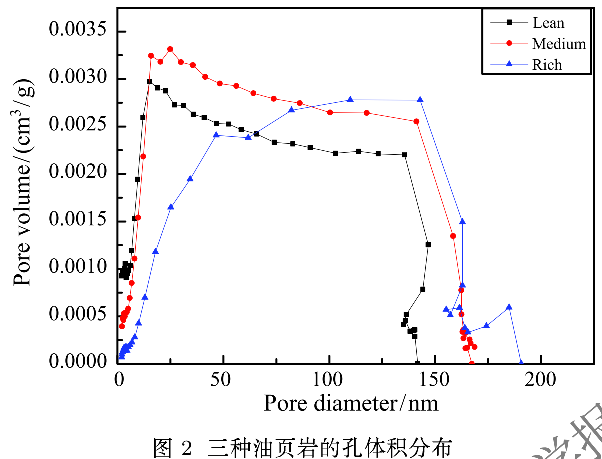


图 2　三种油页岩的孔体积分布

Fig. 2　Volume distributions of pores in oil shales

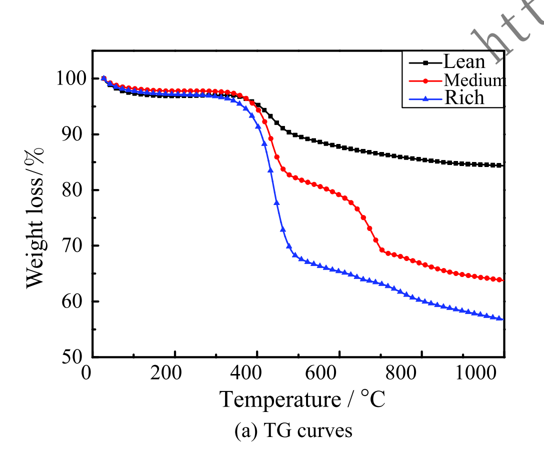
油页岩的热解特性曲线见图 3。由图 3 可知，三种油页岩的热解过程类似：80~130°C 经历脱水反应，有机质在 300~500°C 大量分解，碳酸盐类矿物在 650°C 以后开始分解。三种油页岩均经历空气平衡，水分含量相近，因而水分失重峰相近且失重峰较小；有机质含量差别较大，因而 300~500°C 之间的失重程度不同；三种油页岩中碳酸盐含量不同，因而在 650°C 之后的分解特征差别较大。中矿油页岩 (Medium) 中的碳酸盐主要是方解石，因而出现一个较大的失重峰；而富矿油页岩 (Rich) 中含有方解石和白云石，因而出现两个小的失重峰。

油页岩热解气态产物 100~600°C 的 FTIR 谱图见图 4，100~200°C 温度区间主要为水分释放峰，而有机质从 250°C 开始分解，气态产物中可以检测到亚甲基伸缩振动、羰基伸缩振动的峰位。与脱矿物质的桦甸油页岩干酪根相比 [14,15]，油页岩原矿的 FTIR 谱中 H_2O 的析出峰较为明显。

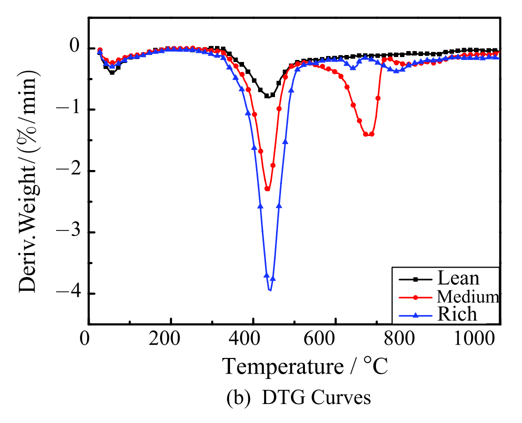
2.2 热膨胀特性分析

三种油页岩不同层理面的热膨胀特征见图 5~7，平均热膨胀度见表 4。贫矿油页岩的线膨胀度随着温度升高逐渐增大，130°C 左右出现第一个膨胀峰；此后柱体持续收缩，350°C 时收缩程度最大；此后油页岩又开始膨胀，450°C 左右出现第二个膨胀峰，此后又经历收缩过程。中矿油页岩的线膨胀系数随着温度升高逐渐增大，130~150°C 之间出现第一个膨胀峰；此后柱体持续收缩，在 220°C 时收缩程度达到最大；从 220°C 又开始膨胀，并在 330°C 左右出现第二个膨胀峰；此后又经历一个小的收缩过程，从 400°C 开始膨胀，450°C 时膨胀达到最大值，此后又开始收缩。富矿油页岩的热膨胀特性相对简单，从室温到 180°C 持续膨胀，此后经历一个小的收缩过程；从 250°C 又开始持续膨胀，最大膨胀温度在 450°C；此后经历收缩过程。

当稳态的热流通过油页岩柱状样品时，柱状油页岩的形状特征及传热特性使油页岩中的温度分布不均匀，产生温度梯度。桦甸油页岩的各向异性膨胀特征明显且不规律。热膨胀曲线上出现体积变化很陡的位置，与位移型多晶转变类似 (出现位移)[16]。油页岩中的缺陷降低热膨胀度，而在加热过程中产生的微裂纹使膨胀曲线发生滞后。



(a) TG curves



(b) DTG Curves

图 3　桦甸油页岩的热解特性

Fig. 3　Weight loss and differential weight loss curves of oil shales

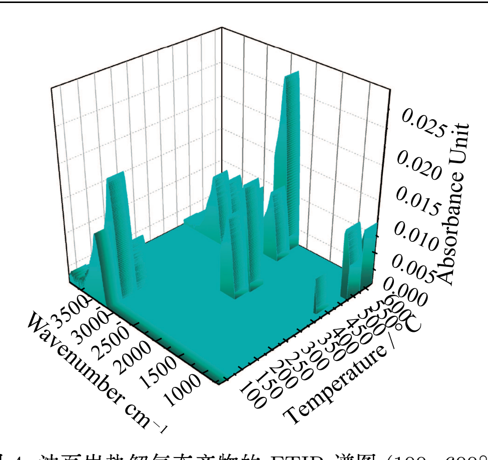


图 4 油页岩热解气态产物的 FTIR 谱图 (100~600°C)

Fig. 4 FTIR diagram of gaseous product from the pyrolysis of oil shale (100~600°C)

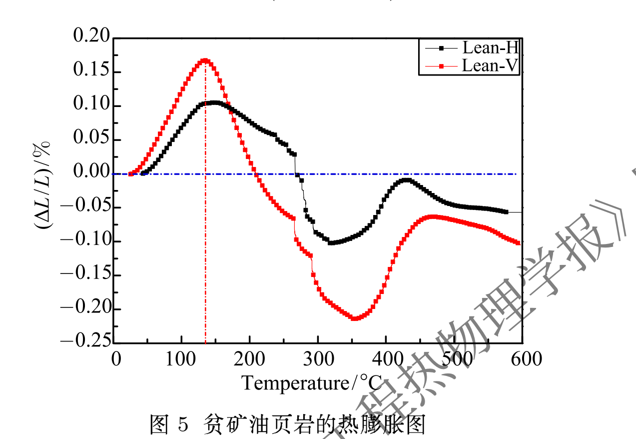


图 5 贫矿油页岩的热膨胀图

Fig. 5 Expansion characteristics of Lean oil shale (V: perpendicular to the bedding plane; H: parallel to the bedding plane)

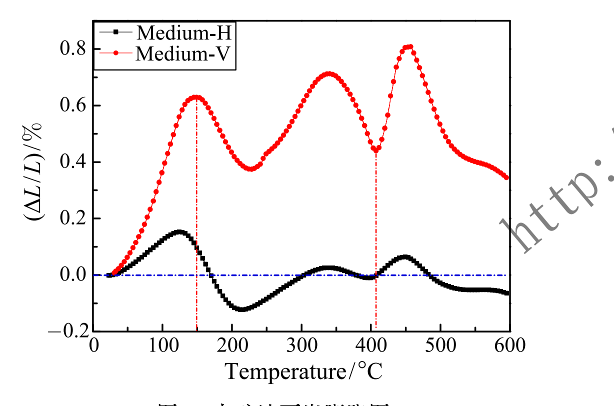


图 6 中矿油页岩膨胀图

Fig. 6 Expansion characteristics of medium oil shale (V: perpendicular to the bedding plane; H: parallel to the bedding plane)

2.2.1 油页岩的阶段热膨胀特征

在惰性气氛热解过程中，油页岩的热膨胀特性具有明显的阶段特性。油页岩热膨胀系数与温度密切相关，不同温度阶段引起油页岩热膨胀的主要因素不同，可以初步划分为低温阶段热膨胀和中温阶段热膨胀。

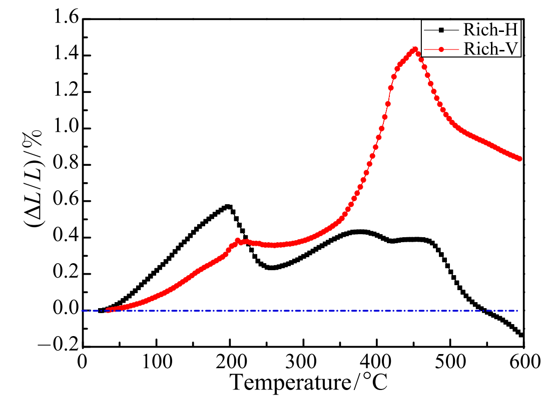


图 7 富矿油页岩膨胀图

Fig. 7 Expansion characteristics of Rich oil shale (V: perpendicular to the bedding plane; H: parallel to the bedding plane)

油页岩的低温热膨胀一般从室温持续到 200°C 左右，油页岩经历第一个膨胀峰。这一阶段的热膨胀主要与油页岩中水分的蒸发析出有关。油页岩层理面、孔裂隙中的层间水和结构水受热蒸发，体积膨胀并产生膨胀压力，造成油页岩柱体膨胀。油页岩中水分释放在 130~150°C 达到高峰，柱体膨胀相应也最大；此后水分释放速率降低，油页岩开始出现收缩。

由工业分析及热重分析均可知，三种油页岩的水分含量相近，但是水分释放对膨胀度的影响程度不同。贫矿油页岩的微孔隙发达，水分释放相对容易，水分释放引起的热膨胀相对较小；中矿油页岩的微孔隙含量相对较低，水分释放对热膨胀的影响增大；富矿油页岩中微孔隙含量更低，水分释放通道少，水分释放更为缓慢，水分释放对膨胀的影响持续到 180°C 左右。三种油页岩水分蒸发阶段的膨胀特性如表 4 所示。油页岩孔隙结构的差异以及水蒸气析出方向不同导致平行层理面和垂直层理面方向热膨胀率差异明显。

水分释放之后的体积收缩与油页岩结构重新组织有关 [17]。柏静儒等 [18] 对甘肃窑街油页岩研究表明，孔隙中的自由水和结合水脱除会伴随着体积收缩，水分释放会引起干燥后期的热破碎现象，而水分含量更高的褐煤 (维多利亚褐煤) 干燥后的体积收缩可达 20%~50%[19]。

油页岩的中温热膨胀发生在 200~600°C 温度区间内，这一阶段的热膨胀主要与油页岩中有机质的热分解析出以及矿物脱结晶水有关。200~300°C 温度范围内热膨胀以油页岩中黏土类矿物脱除结晶水为主，300~500°C 温度范围内热膨胀以油页岩中有

表 4 油页岩的平均热膨胀度

Table 4 The average thermal expansion rates of oil shales

Stage of water evaporation $\alpha\times10^{-6}$				Stage of pyrolysis $\alpha\times10^{-6}$			
Sample	TER/K^{-1}	Sample	TER/K^{-1}	Sample	TER/K^{-1}	Sample	TER/K^{-1}
Lean-H	2.44	Lean-V	4.82	Lean-H	2.21	Lean-V	5.92
Medium-H	4.18	Medium-V	24.42	Medium-H	1.83	Medium-V	32.67
Rich-H	12.57	Rich-V	13.67	Rich-H	12.42	Rich-V	47.81

TER: Thermal expansion rate.

机质热解为主。油页岩中干酪根的热解过程分两个阶段进行 [20]，干酪根受热首先生成热解沥青和油气，热解沥青再分解生成页岩油、气体和残炭。油页岩中有机质的热膨胀特性与干酪根的热解特征符合较好。从中矿油页岩的热膨胀图 (图 6) 可以看出，在 300∼350°C 之间桦甸油页岩出现一个小的膨胀过程，与热解沥青生成温度相符。贫矿油页岩在该温度区间内的热膨胀曲线为锯齿状波动，未表现出明显的膨胀。这可能与贫矿油页岩中有机质含量低，干酪根分解产生的油气较小，并且孔隙发达，生成的油气很快逸出有关。富矿油页岩在此温度区间内表现为持续的热膨胀。这可能与油页岩中有机质含量高，孔隙不发达，干酪根分解产生的油气量大且释放困难，在该温度区间内持续释放而表现出膨胀现象。从 350°C 开始，热解沥青分解产生的油气导致另一次相对较大的膨胀，450°C 左右膨胀程度最大。

2.2.2 不同层理面的热膨胀特征

从三种油页岩的热膨胀特性曲线可以看出，不论是在水分蒸发阶段还是有机质热解阶段，桦甸油页岩垂直层理面的膨胀 (收缩) 均高于相应平行层理面的膨胀 (收缩)，并与抚顺油页岩的规律相似 [6]。这与油页岩的层理结构有关。油页岩平行层理面的不同方向的热性质基本相同，可以认为是各向同性，受热之后的膨胀为均匀膨胀；垂直层理面方向的热性质一般会有所差别，为各向异性材料，受热之后的膨胀为非均匀膨胀。此外由吸附等温线 (图 1) 可知，三种油页岩中的孔隙均为狭长孔，孔隙一般为顺层理方向排列；水分和热解油气沿狭长孔长轴方向进行扩散，在平行层理面方向更易冲破阻力，膨胀相对较小；而在垂直层理方向上，膨胀压力方向与孔的长轴方向垂直，释放阻力更大，引起的膨胀也就相对较大。

2.2.3 热膨胀程度与有机质含量的关系

由图 5∼7 可知，油页岩的有机质含量越高，体积变化 (膨胀或收缩) 越明显，这种现象在垂直层理面方向表现更明显。桦甸油页岩中的无机基质主要是均质黏土矿物，膨胀系数接近，在热解过程中仅释放层间水 [21]，受热形变较为一致 [22]，而有机质与无机矿物的热性质差别较大，热解油气产生引起的体积变化也就较为显著。需要指出的是，水分释放会破坏油页岩中原始的孔隙结构，闭合孔隙联通 [13]，有机质释放时的膨胀阻力会相应降低。如果单独测试有机质释放时的热膨胀特性，应在温和条件下使水分缓慢释放后再进行测试。

2.2.4 特征变化温度与样品粒径的关系

对比热重曲线及热膨胀特性曲线可知，油页岩中水分释放引起的最大膨胀温度高于水分析出的最大温度 (图 3(a))；有机质热分解的最大热膨胀温度在 450°C 左右，略高于有机质最大热解温度 (420°C, 图 3(b))。这与两组实验所用样品的粒度不同有关，热重实验用粉状样品，受热较为均匀，内外表面的传热和传质阻力小，而柱状样品内外表面存在温差及传质阻力 [23]，测温点位于油页岩的外表面，与油页岩内部存在温差。油页岩的比表面积和孔隙率越大，克服阻力所需的时间越短，两组实验的温差就越小。

3 结 论

1) 桦甸油页岩的中低温热膨胀特性与油页岩的有机质含量、水分含量、孔隙结构以及油页岩的结构密切相关。

2) 油页岩中水分和有机质在热解过程中析出是油页岩膨胀的内在动力，而油页岩中发达的孔隙结构会减缓气液释放造成的压力。

3) 桦甸油页岩中低温热膨胀特性具有明显的阶段特征，低温、中温热膨胀峰分别对应水分析出和热解油气析出；低温阶段的平均热膨胀度介于 $2.44\times10^{-6}\sim24.42\times10^{-6}$ K^{-1}，中温阶段的平均热膨胀度介于 $1.83\times10^{-6}\sim47.81\times10^{-6}$ K^{-1}。

4) 油页岩的有机质含量越高，油页岩的热膨胀度越大；垂直层理面的热膨胀度比对应的平行层理面的热膨胀度大。

参 考 文 献

[1] 孙可明, 赵阳升, 杨栋. 非均质热弹塑性损伤模型及其在油页岩地下开发热破裂分析中的应用 [J]. 岩石力学与工程学

报, 2008, 27(1): 42–52
SUN Keming, ZHAO Yangsheng, YANG Dong. Thermoelastoplastic Damage Model of Heterogeneous Medium and Its Application to Thermal Cracking Analysis of Oil Shale in Underground Mining [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2008, 27(1): 42–52

[2] 白奉田. 局部化学法热解油页岩的理论与室内试验研究 [D]. 吉林大学, 2015
BAI Fengtian. Theoretical and Experimental Research of Oil Shale Pyrolysis Triggered by Topochemical Heat [D]. Jilin University, 2015

[3] 王秋雯. 吉林桦甸油页岩热物理和电物理性质实验研究 [D]. 吉林大学, 2011
WANG Qiuwen. Experiment on Thermal and Electrical Physical Properties of Oil Shale in Jilin Huadian Area [D]. Jilin University, 2011

[4] Khan M R. A Parametric Study of Thermophysical Properties of Oil Shale [J]. Fuel, 1987, 66(3): 415–420

[5] Duvall F W, Sohn H Y, Pitt C H et al. Physical Behaviour of Oil Shale at Various Temperatures and Compressive Loads 1. Free Thermal Expansion [J]. Fuel, 1983, 62(12): 1455–1461

[6] 于永军, 梁卫国, 毕井龙, 等. 油页岩热物理特性试验与高温热破裂数值模拟研究 [J]. 岩石力学与工程学报, 2015, 34(6): 1106–1115
YU Yongjun, LIANG Weiguo, BI Jinglong, et al. Thermophysical Experiment and Numerical Simulation on Thermal Cracking of Oil Shale at High Temperature [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2015, 34(6): 1106–1115

[7] Nottenburg R, Rajeshwar K, Rosenvold R et al. Measurement of Thermal Conductivity of Green River Oil Shales by a Thermal Comparator Technique [J]. Fuel, 1978, 57(12): 789–795

[8] 陆绍信, 陈廷哀, 沈志虹, 等. 我国油页岩热性质研究 – 油页岩的热膨胀性能 [J]. 石油学报 (石油加工), 1990, 6(2): 95–99
LU Shaoxin, CHEN Tingrui, SHEN Zhihong, et al. Study on Thermal Properties of Chinese Oil Shale–the Thermo-Expansion of Oil Shale [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 1990, 6(2): 95–99

[9] 廖立兵, 李锁在. 矿物热膨胀系数计算的修正 Ruffa 法及其应用 [J]. 矿物学报, 2003, 23(4): 349–354
LIAO Libing, LI Suozai. The Revised Ruffa Method of Calculating Thermal Expansion Coefficients of Minerals and Its Application [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2003, 23(4): 349–354

[10] 孙南翔, 曲思建, 白向飞. 干燥过程中褐煤的热膨胀及破碎特征 [J]. 煤炭转化, 2016, 39(3): 6–10
SUN Nan-xiang, QU Si-jian, BAI Xiang-fei. Thermal Expansion and Fragmentation Property of Lignite in Drying Process [J]. Coal Conversion, 2016, 39(3): 6–10

[11] 姚海, 傅培舫, 周怀春, 等. 煤颗粒热膨胀量与破碎特性的研究 [J]. 工程热物理学报, 2007, 28(增刊 2): 137–140
YAO Hai, FU Peifang, ZHOU Huaichun, et al. Study on Thermal Expansion and Fragmetation Property of Coal Particle [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2007, 28(supply 2): 137–140

[12] 张思远. 无机晶体的结构、组成和性质 – 晶格能、热膨胀、体模量和硬度 [M]. 北京: 科学出版社, 2012: 61–87
Zhang Siyuan. Structure, Composition and Properties of Inorganic Crystals [M]. Beijing: Science Press, 2012: 61–87

[13] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W et al. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems-with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity [J]. Pure and Applied Chemistry, 1985, 57(4): 603–619

[14] Junwei Yan, Xiumin Jiang, Xiangxin Han, Jianguo Liu. A TG–FTIR Investigation to the Catalytic Effect of Mineral Matrix in oil Shale on the Pyrolysis and Combustion of Kerogen [J]. Fuel, 2013, 104(2): 307–317

[15] 王擎, 许祥成, 迟铭书, 等. 干酪根组成结构及其热解生油特性的红外光谱研究 [J]. 燃料化学学报, 2015, 43(10): 1158–1166
WANG Qing, XU Xiang-cheng, CHI Ming-shu, et al. FT-IR Study on Composition of oil Shale Kerogen and its Pyrolysis oil Generation Characteristics [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(10): 1158–1166

[16] 吴清仁, 刘振群. 无机功能材料热物理 [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2003: 13–27
WU Qingren, LIU Zhenqun. Thermal Physics of Inorganic Functional Materials [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2003: 13–27

[17] 赵静, 冯增朝, 杨栋, 等. 基于三维 CT 图像的油页岩热解及内部结构变化特征分析 [J]. 岩石力学与工程学报, 2014, 33(1): 112–117
ZHAO Jing, FENG Zengchao, YANG Dong, et al. Study of Pyrolysis and Internal Structural Variation of Oil Shale Based on 3D CT Images [J]. Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering, 2014, 33(1): 112–117

[18] 柏静儒, 李晓航, 耿少云, 等. 甘肃窑街油页岩等温干燥机理分析 [J]. 化工进展, 2014, 33(1): 75–79
BAI Jingru, LI Xiaohang, GENG Sha-yun, et al. Investigation on Isothermal Drying Mechanism of Yaojie Oil Shale [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1): 75–79

[19] Durie R. A. The Science of Victorian Brown Coal: Structure, Properties and Consequences for Utilization [M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1991: 148–158

[20] 钱家麟, 尹亮. 油页岩 —— 石油的补充能源 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2008: 88–91
QIAN Jialin, YIN Liang. Oil Shale–Petroleum Alternative [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2008: 88–91

[21] 曹德光, 苏达根, 杨占印等. 偏高岭石的微观结构与键合反应能力 [J]. 矿物学报, 2004, 24(4): 366–372
CAO Deguang, SU Dagen, YANG Zhanyin et al. Study of the Microstructure of Metakaolinite with IR, TG, SEM, XRD Methods [J]. Acta Mineralngica Sinica, 2004, 24(4): 366–372

[22] 康志勤. 油页岩热解特性及原位注热开采油气的模拟研究 [D]. 太原理工大学, 2008
KANG Zhiqin. The Pyrolysis Characteristics and In-situ Hot Drive Simulation Research that Exploit Oil-gas of Oil Shale [D]. Taiyuan University of Technology, 2008

[23] HAN Xiangxin, LIU Qingqing, JIANG Xiumin. Heat Transfer Characteristic of Oil Shale Particle During the Retorting [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 84(5): 578–583